









**PROCESS FOR DEHYDROGENATING SECONDARY CYCLIC ALCOHOLS****Publication number:** WO9733853**Publication date:** 1997-09-18**Inventor:** BROECKER FRANZ JOSEF (DE); HESSE MICHAEL (DE); MAERKL ROBERT (DE)**Applicant:** BASF AG (DE); BROECKER FRANZ JOSEF (DE); HESSE MICHAEL (DE); MAERKL ROBERT (DE)**Classification:****- International:** *B01J23/06; B01J27/232; B01J35/10; C07B61/00; C07C45/00; C07C45/29; C07C49/403; B01J23/06; B01J27/20; B01J35/00; C07B61/00; C07C45/00; C07C49/00; (IPC1-7): C07C45/00; B01J23/06; B01J27/232; C07C49/403***- european:** B01J23/06; B01J27/232; C07C45/00D**Application number:** WO1997EP01124 19970306**Priority number(s):** DE19961009954 19960314**Also published as:** EP0888273 (A1)  
 US6162758 (A1)  
 EP0888273 (A0)  
 DE19609954 (A1)  
 BR9708048 (A)

more &gt;&gt;

**Cited documents:** GB1054617  
 XP002032343  
 XP002032344**Report a data error here****Abstract of WO9733853**

The dehydrogenation of secondary alcohols in the presence of a catalyst containing zinc oxide and calcium carbonate, at high temperature in the gas phase, in which use is made of secondary cyclic alcohols, the dehydration takes place in the presence of hydrogen, and a catalyst is used in which the active components consist of 30 to 60 wt% zinc oxide and 40 to 70 wt% calcium carbonate in the calcite modification. Also disclosed are a dehydrogenation catalyst, a process for its production and its use.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |           |  |
|--|-----------|--|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C07C 45/00, 49/403, B01J 27/232, 23/06</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/33853</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. September 1997 (18.09.97)</b>   |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/01124<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. März 1997 (06.03.97)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>196 09 954.4 14. März 1996 (14.03.96) DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BRÖCKER, Franz, Josef [DE/DE]; Schwanthalerallee 20, D-67061 Ludwigshafen (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, D-67549 Worms (DE). MÄRKL, Robert [DE/DE]; Bolander Weg 23, D-67136 Fußgönheim (DE).<br><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).  |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| <b>(54) Title: PROCESS FOR DEHYDROGENATING SECONDARY CYCLIC ALCOHOLS</b><br><b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DEHYDRIERUNG VON SEKUNDÄREN CYCLISCHEN ALKOHOLEN</b><br><b>(57) Abstract</b><br><p>The dehydrogenation of secondary alcohols in the presence of a catalyst containing zinc oxide and calcium carbonate, at high temperature in the gas phase, in which use is made of secondary cyclic alcohols, the dehydration takes place in the presence of hydrogen, and a catalyst is used in which the active components consist of 30 to 60 wt% zinc oxide and 40 to 70 wt% calcium carbonate in the calcite modification. Also disclosed are a dehydrogenation catalyst, a process for its production and its use.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Dehydrierung von sekundären Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase, indem man sekundäre cyclische Alkohole einsetzt, die Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff durchführt, und einen Katalysator einsetzt, dessen aktive Komponenten von 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und von 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation besteht, sowie ein Dehydrierungskatalysator, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.</p> |           |  |

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien                       | GB | Vereinigtes Königreich            | MX | Mexiko                         |
| AT | Österreich                     | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| AU | Australien                     | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BB | Barbados                       | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BE | Belgien                        | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BF | Burkina Faso                   | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BG | Bulgarien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BJ | Benin                          | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| BR | Brasilien                      | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| BY | Belarus                        | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CA | Kanada                         | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea                    | SG | Singapur                       |
| CG | Kongo                          | KZ | Kasachstan                        | SI | Slowenien                      |
| CH | Schweiz                        | LI | Liechtenstein                     | SK | Slowakei                       |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LK | Sri Lanka                         | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LR | Liberia                           | SZ | Swasiland                      |
| CN | China                          | LK | Litauen                           | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| EE | Estland                        | MG | Madagaskar                        | UG | Uganda                         |
| ES | Spanien                        | ML | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | MN | Mongolei                          | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MR | Mauretanien                       | VN | Vietnam                        |
| GA | Gabon                          | MW | Malawi                            |    |                                |

## Verfahren zur Dehydrierung von sekundären cyclischen Alkoholen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase.

10

Aus der DE-A 1,443,462 ist ein Verfahren zur Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen bekannt, in dem der eingesetzte Alkohol bei erhöhter Temperatur in der Gasphase an vorwiegend aus Zinkoxid bestehenden Katalysatoren zum entsprechenden Aldehyd bzw. Keton dehydriert wird. Der Katalysator kann sowohl Kupferverbindungen als auch Erdalkalien enthalten. Während der Dehydrierung, d.h. nach dem Einsetzen der Wasserstoffabspaltung, wird in dem beschriebenen Verfahren die Wasserstoffzufuhr eingestellt. Insbesondere wird die Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon beschrieben, wobei die Ausbeute an Cyclohexanon allerdings nur 81,5% beträgt. Neben 17% unumgesetztem Cyclohexanol besteht das Reaktionsgemisch aus 0,1 bis 0,5% Kohlenwasserstoffen und 1% höhersiedenden Kondensationsprodukten.

25 Die DE-AS 1,296,625 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanon aus mit organischen Säuren und Estern verunreinigtem Cyclohexanol bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart eines zinkhaltigen Katalysators, bestehend aus Zinkoxid-Zinkcarbonat oder Mischungen von Zinkoxid-Zinkcarbonat mit Calciumoxid-Calciumcarbonat oder mit Magnesiumoxid-Magnesiumcarbonat. Nachteilig an diesem Verfahren ist die zu starke Abnahme der Tablettenhärte im Dauerbetrieb, was zu häufigem Auswechseln des Katalysators und entsprechenden Ausfallzeiten führt. Die Abnahme der Tablettenhärte im Dauerbetrieb erfolgt durch die massive Zersetzung der Carbonate durch organische Säuren bzw. durch Phasenumwandlungen.

Aus Acta Chim. Acad. Sci. Hung 107 (1981) 343-360 als auch aus Acta Chim. Acad. Sci. Hung 97 (1978) 439-449 ist bekannt, daß bei der Dehydrierung von Cyclohexanol in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren, die Elemente der achten Nebengruppe wie Rhodium, Nickel und Platin enthalten, im Gegensatz zur Verfahrensweise ohne Wasserstoff vermehrt Crackprodukte und Bildung von Phenol und Benzol zu beobachten ist. Dies wird bei der Dehydrierung aliphatischer Alkohole nicht beobachtet: so beschreibt die DE-A 2,028,350 ein Verfahren zur Dehydrierung von Aldehyden und Ketonen, insbesondere zur Herstellung von Aceton und Methylisobutylketon, an einem Kupferhaltigen Katalysator in Gegenwart

von Wasserstoff. Nebenbei sei angemerkt, daß zwar Cyclohexanol als Ausgangsprodukt unter vielen anderen mitaufgeführt wird, jedoch liegen keine experimentellen Daten zur Dehydrierung von Cyclohexanol vor. Man wird nach dem in der DE-A 2,028,350 be-

5  
10  
15  
20

schriebenen Verfahren aller Voraussicht nach auch Cyclohexanon herstellen können, jedoch wird man im Lichte der o.g. Acta Chim. Acad. Sci. Hung 107 (1981) 343-360 als auch Acta Chim. Acad. Sci. Hung 97 (1978) 439-449 mit Nebenprodukten zu rechnen haben, die eine wirtschaftliche Anwendung verbieten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem cyclische Ketone, insbesondere Cyclohexanon, in höheren Selektivitäten und Ausbeuten als bislang möglich erhalten werden können, und bei dem

15  
20

die Bildung von Crackprodukten und aromatischen Nebenprodukten minimiert wird. Des weiteren sollte ein Katalysator zur Verfügung gestellt werden, der im Dauerbetrieb eine gute Tablettenhärte, insbesondere mit Bezug auf Stirndruckfestigkeit und Seitendruckfestigkeit, aufweist, so daß ein Katalysatorwechsel weniger oft als bislang durchgeführt werden muß.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase ge-

25

funden, indem man sekundäre cyclische Alkohole einsetzt, die Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff durchführt, und einen Katalysator einsetzt, dessen aktive Komponenten von 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und von 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation besteht.

30

Des weiteren wurde ein Dehydrierungskatalysator sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung gefunden.

Als sekundäre Alkohole kann man erfindungsgemäß cycloaliphatische

35

Alkohole mit 5 bis 16 Kohlenstoffatomen wie Cyclopentanol, Cyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol und Cyclohexadecanol, bevorzugt Cyclohexanol, einsetzen.

Als Zinkoxid-haltigen Katalysator setzt man erfindungsgemäß einen

40

Katalysator ein, dessen aktive Komponenten von 30 bis 60, bevorzugt von 40 bis 50 Gew.-% aus Zinkoxid und von 40 bis 70, bevorzugt von 50 bis 60 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation besteht.

45

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Katalysator eine spezifische Oberfläche nach BET von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 m<sup>2</sup>/g auf.

Ein solcher Katalysator ist erfindungsgemäß durch Ausfällen von schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen aus wasserlöslichen Zink- und Calciumverbindungen mit einer Base und anschließende Aufarbeitung in an sich bekannter Weise erhältlich, wobei man

5

(a) als Base ein wasserlösliches basisches Carbonat einsetzt,

(b) gewünschtenfalls die schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen nach dem Ausfällen filtriert,

10

(c) die gewünschtenfalls filtrierten Zink- und Calciumverbindungen wäscht,

(d) die gewaschenen Zink- und Calciumverbindungen aus (c) trocknet unter Erhalt eines Pulvers, und anschließend

15

(e) das Pulver aus (d) bei Temperaturen von nicht über 600°C calciniert, und

20 (f) gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern verpreßt.

Als wasserlösliche Zink- und Calciumsalze kann man Acetate, Sulfate, Nitrate, bevorzugt Nitrate wie Zinknitrat, Zinkacetat, 25 Zinksulfat, Calciumacetat, Calciumnitrat, bevorzugt Zinknitrat und Calciumnitrat, einsetzen. Üblicherweise kann man wäßrige Lösungen der entsprechenden Salze in Konzentrationen im Bereich von 3 bis 25, bevorzugt von 10 bis 25, insbesondere 20 Gew.-%, einsetzen.

30

Das Molverhältnis von Zink zu Calcium wählt man so, daß nach dem Calcinieren die aktiven Komponenten des Katalysators von 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und 40 bis 70 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation vorliegen.

35

Als Base verwendet man wasserlösliche basische Carbonate wie Alkalimetallcarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat sowie deren Mischungen, vorzugsweise Natriumcarbonat, 40 besonders bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Lösungen in Konzentrationen im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 30, bevorzugt von 10 bis 25 Gramm Base/100 Gramm Lösung.

45 Die Fällung führt man im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 90, vorzugsweise von 40 bis 80°C durch. Nach dem Ausfällen kann man gewünschtenfalls den Niederschlag abfiltrieren.

Der gewünschtenfalls abfiltrierte Niederschlag wäscht man in der Regel mit Wasser, bevorzugt solange, bis kein Nitrat mehr mittels der Nitratingprobe feststellbar ist, und trocknet ihn anschließend bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 150°C unter Erhalt eines getrockneten Pulvers. Die Trocknung kann in ruhender oder bewegter Schicht, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, erfolgen.

Das getrocknete Pulver wird erfindungsgemäß bei Temperaturen von nicht höher als 600°C, bevorzugt im Bereich von 300 bis 600°C, insbesondere von 400 bis 475°C, bevorzugt in Luft, calciniert. Nach bisherigen Beobachtungen führt eine längere Erhitzung über 600°C zur Bildung der Aragonit-Modifikation von  $\text{CaCO}_3$ . Eine kurzfristige Erhitzung über 600°C ist dann nicht hinderlich für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren, solange sich dabei kein Aragonit (d.h. durch Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie) bildet.

Nach dem Calcinieren kann man gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern wie Tabletten, Ringe, Zylinder etc., bevorzugt Tabletten, verpressen.

In einer bevorzugten Ausführungsform verpreßt man das calcinierte Pulver zusammen mit Graphit, bevorzugt mit 0,1 bis 5, besonders bevorzugt mit 1 bis 2,5, insbesondere 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, Graphit.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform verpreßt man das uncalcinierte Pulver aus Schritt (c) (s.o.) zu Formkörpern, bevorzugt zu Tabletten, und calciniert die so erhaltenen Formkörper wie unter Schritt (d) beschrieben.

Die so erhaltenen calcinierten Pulver und Formkörper können als Katalysatoren eingesetzt werden, wobei diese Katalysatoren als aktive Komponenten Zinkoxid und Calciumcarbonat (in der Calcit-Modifikation) und als passive Komponente gewünschtenfalls Graphit enthalten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen folgende physikalische Eigenschaften auf:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man einen Katalysator der erfindungsgemäßen Art ein, der ein Porenvolumen im Bereich von 0,10 bis 0,50, insbesondere von 0,20 bis 0,35  $\text{cm}^3/\text{g}$ , bei einem Porendurchmesser im Bereich von 5 nm bis 300  $\mu\text{m}$  aufweist, wobei besonders bevorzugt mindestens 85 %, vorzugsweise

mehr als 90 % dieses Porenvolumens mit einem Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5  $\mu\text{m}$  verbunden ist.

Besonders bevorzugte Katalysatoren der genannten Art sind solche,  
5 die eine Stirndruckfestigkeit im Bereich von 500 bis 4000  $\text{N}/\text{cm}^2$ , insbesondere von 1000 bis 2500  $\text{N}/\text{cm}^2$  und eine Seitendruckfestigkeit von 30 bis 300 N, vorzugsweise 50 bis 200 N aufweisen. Diese Werte lassen sich auch ohne Calcination erzielen. Wichtig ist, daß unter Betriebsbedingungen (Reaktionsbedingungen) diese ange-  
10 gebenen Festigkeitsbereiche erhalten bleiben. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn keine Phasenumwandlungen nachfolgen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist diese Bedingung gegeben.

Die spezifische Oberfläche nach BET beträgt im allgemeinen 5 bis  
15 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 10 bis 30  $\text{m}^2/\text{g}$ . Das Porenvolumen im Porendurchmesserbereich zwischen 5 nm und 300  $\mu\text{m}$  besitzt Werte üblicherweise zwischen 0,1 und 0,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , vorzugsweise 0,2 bis 0,35  $\text{cm}^3/\text{g}$  mit der Maßgabe, daß mindestens 85 %, vorzugsweise mehr als 90 % dieses Porenvolumens im Porendurchmesserbereich von 0,01  
20 bis 0,5  $\mu\text{m}$  liegen.

Die Stirndruckfestigkeit der Tabletten beträgt vorzugsweise 500 bis 4000  $\text{N}/\text{cm}^2$ , insbesondere 1000 bis 2500  $\text{N}/\text{cm}^2$  und die Seitendruckfestigkeit der Pillen liegt bevorzugt zwischen 30 und 300 N,  
25 vorzugsweise 50 bis 200 N.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wäscht man den Niederschlag aus schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen, bevorzugt Zinkhydroxidcarbonat und Calciumcarbonat, auf Filter-  
30 pressen, maischt den dabei erhaltenen Filterkuchen mit Wasser an, und versprüht die Maische zum Trocknen in einem Sprühturm. Das auf diese Weise erhaltene getrocknete Sprühpulver kann man danach wie oben beschrieben weiterverarbeiten.

35 Erfindungsgemäß bringt man den gasförmigen sekundären, cyclischen Alkohol, bevorzugt Cyclohexanol, dem 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Vol.-% Wasserstoff, bezogen auf die Menge an Alkohol, zuge-mischt sind, in Kontakt mit dem eingesetzten Katalysator in an sich üblicher Weise, beispielsweise in einem Festbettreaktor oder  
40 in einem Wirbelschichtreaktor, bevorzugt in einem Rohrreaktor, in dem der Katalysator fest angeordnet ist. Der Austrag wird üblicherweise destillativ aufgearbeitet.

Im allgemeinen verdampft man den einzusetzenden Alkohol in an  
45 sich bekannter Weise, beispielsweise in einem Verdampfer, und mischt dann die gewünschte Menge an gasförmigem Wasserstoff zu.



Die Temperatur der Gasphase in der Reaktionszone wählt man üblicherweise im Bereich von 200 bis 500, vorzugsweise von 300 bis 450°C. In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man den Temperaturbereich so, daß man einen Umsatz im Bereich von  
5 50 bis 90, bevorzugt von 65 bis 75 %, Alkohol erhält. Im Falle von Cyclohexanol als Ausgangsverbindung wählt man dann die Temperatur im Bereich von 350 bis 400°C.

Den Druck der Gasphase in der Reaktionszone wählt man im allgemeinen im Bereich von 80 bis 4000, vorzugsweise von 100 bis  
10 1000 kPa.

Die Belastung des Katalysators wählt man im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 3,0, vorzugsweise von 0,6 bis 2,0 Liter Alkohol  
15 pro Liter an Katalysator und pro Stunde.

In einer bevorzugten Ausführungsform trennt man aus dem die Reaktionszone verlassenden Reaktionsgemisch den Wasserstoff ab und setzt ihn der die Reaktionszone eintretenden Gasmischung zu.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten Ketone wie Cyclohexanon sind wichtige großindustrielle Produkte. Beispielsweise wird Cyclohexanon üblicherweise, bevorzugt im anfallenden Gemisch mit Cyclohexanol, zur Herstellung von Adipinsäure weiterverwendet.

25 Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß cyclische Ketone, insbesondere Cyclohexanon, in höheren Ausbeuten als bislang möglich erhalten werden kann, und bei dem die Bildung von Crackprodukten und aromatischen Nebenprodukten minimiert  
30 wird.

#### Beispiele

Beispiel 1 - Herstellung eines calcinierten Katalysators (K1<sub>0</sub>)

35 Für die Herstellung des Katalysators werden zwei Lösungen benötigt. Lösung 1 ist eine wäßrige Lösung von Zinknitrat und Calciumnitrat mit einer Konzentration von 20 Gew.-%, in der das Molverhältnis von Zink:Calcium = 1 : 1,6 ist. Lösung 2 ist eine  
40 zweimolare wäßrige Natriumcarbonatlösung.

Beide Lösungen werden auf 70°C erhitzt und parallel in einen Fällungsbehälter gepumpt. Dabei wird der Zulauf der Lösungen so geregelt, daß während der Fällung ein pH-Wert von  $7,8 \pm 1,0$  auf-  
45 rechterhalten wird. Der bei dieser Parallelfällung entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser solange gewaschen bis kein Nitrat mehr nachweisbar ist (Test mit FeSO<sub>4</sub>-Lösung und

konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sogenannte Nitratringprobe). Anschließend wird der Niederschlag in Wasser angemaischt und sprühgetrocknet. Das so erhaltene Pulver wird 5 h bei  $450^\circ\text{C}$  an der Luft erhitzt und nach Abkühlung und Zusatz von 2 Gew.-% Graphit zu  $5 \times 5$  mm Tabletten verpreßt. Die physikalischen Daten zur Charakterisierung des Katalysators ("K1<sub>0</sub>") sind in Tab. 1 aufgelistet.

#### Beispiel 2 - Dehydrierung mit K1<sub>0</sub>

- 10 920 g des nach Beispiel 1 hergestellten Katalysators K1<sub>0</sub> wurden in einen Rohrreaktor mit einer Länge von 0,6 m und einem Innendurchmesser von 0,05 m eingebaut. Über einen Verdampfer wurden 640 ml/h flüssiges Cyclohexanol dem Reaktor gasförmig zugeführt. Vor dem Reaktor wurden 7 l/h Wasserstoff zudosiert. Die
- 15 Temperatur des Reaktionsgemisches in der Reaktionszone wurde auf  $331^\circ\text{C}$  gehalten. Bei dieser Temperatur betrug der Umsatz, bezogen auf eingesetztes Cyclohexanol, 70 %. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt unter Freisetzung von Wasserstoff. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden
- 20 gaschromatographisch analysiert. Bei einem Umsatz von 70 % wurden nach 1800 h eine Selektivität von 99,0 % und einen Rückstand von 0,70 % erhalten. Der Katalysator (K1<sub>1800</sub>) hatte die in Tab. 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

#### 25 Vergleichsbeispiel 1 - Herstellung eines nicht calcinierten Katalysators und Dehydrierung damit

- Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, aus einer wäßrigen Zink- und Calciumnitratlösung mittels 2 molarer Natriumcarbonatlösung
- 30 Calciumcarbonat und Zinkhydroxidcarbonat ausgefällt. Der Niederschlag wurde nitratfrei gewaschen und nach Anmaischen mit  $\text{H}_2\text{O}$  sprühgetrocknet. Das so erhaltene trockene Pulver wurde nach Zusatz von 2 Gew.-% Graphit zu  $5 \times 5$  mm Pillen verpreßt. Der so erhaltene Katalysator ("K2<sub>0</sub>") besitzt die in Tabelle 1 angegebenen
- 35 physikalischen Daten. Die Röntgenanalyse zeigt als Hauptmenge Calcit und als Nebenmengen Aragonit und Zinkhydroxidcarbonat. 920 g dieses Katalysators wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, bei einem Cyclohexanolumsatz von 70 % getestet. Die Selektivität des Katalysators betrug nach 1800 h 98,5 % und die gebildete Rück-
- 40 standsmenge 0,88 %. Der Katalysator (K2<sub>1800</sub>) hatte die in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

#### Beispiel 3 - Dehydrierung mit K1<sub>0</sub> (140 h)

- 45 920 g des nach Beispiel 1 hergestellten Katalysators (K1<sub>0</sub>) wurden in einen Rohrreaktor mit einer Länge von 0,6 m und einem Innendurchmesser von 0,05 m eingebaut. Über einen Verdampfer wurden

640 ml/h flüssiges Cyclohexanol dem Reaktor gasförmig zugeführt. Vor dem Reaktor wurden 7 l/h Wasserstoff zudosiert. Die Temperatur in der Reaktionszone wurde auf 341°C gehalten. Bei dieser Temperatur betrug der Umsatz, bezogen auf eingesetztes Cyclohexanol, 70 %. Das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt unter Freisetzung von Wasserstoff. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch analysiert. Bei einem Umsatz von 70 % wurden nach 140 h eine Selektivität von 98,7 % und einen Rückstand von 0,80 % erhalten.

10 Der Katalysator wurde ausgebaut (K1<sub>140</sub>) und hatte die in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

Vergleichsbeispiel 2 - Dehydrierung mit K<sub>20</sub>, ohne Wasserstoff

15 Beispiel 3 wurde wiederholt mit Katalysator (K<sub>20</sub>) aus Vergleichsbeispiel 1 mit den weiteren Unterschieden, daß kein Wasserstoff eingesetzt wurde und die Reaktionstemperatur 323°C und die Versuchsdauer 143 h betrug. Die Selektivität betrug bei einem Umsatz von 70 %, bezogen auf eingesetztes Cyclohexanol, 96,6 %,

20 der Rückstand betrug 2,37 %. Der ausgebaut Katalysator (K<sub>2143</sub>) hatte die in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Eigenschaften.

25

30

35

40

45

Tabelle 1

## Physikalische Daten der Katalysatoren

| Bsp. Nr.                                   | BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> ]/g | Gesamtporenvolumen im Bereich von 300 bis 0,005 µm Porendurchmesser [m <sup>3</sup> /g] | Porenvolumen im Porendurchmesserbereich von 0,01 bis 0,5 µm [%] | Stirndruckfestigkeit N/cm <sup>2</sup> | Seitendruckfestigkeit N | Röntgenanalyse Phasen   | Standzeit [h] |
|--|------------------------------------|---|---|--|-------------------------|---|---------------|
| 1(K1 <sub>0</sub> )                        | 14,6                               | 0,23  | 96,8  | 1947                                   | 94                      | CaCO <sub>3</sub> Calcit (Hauptmenge)<br>ZnO (Nebenmenge)<br>C Graphit  | 0             |
| 2(K1 <sub>1800</sub> )                     | 12,1                               | 0,21  | 94,5  | 847                                    | 46                      | CaCO <sub>3</sub> Calcit (Hauptmenge)<br>CaCO <sub>3</sub> Aragonit (Nebenmenge)<br>Zn <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O<br>C Graphit | 1800          |
| Vergleichsbeispiel 1 (K2 <sub>0</sub> )    | 12,5                               | 0,19  | 84,0  | 1807                                   | 70                      | CaCO <sub>3</sub> Calcit (Hauptmenge)<br>CaCO <sub>3</sub> Aragonit (Nebenmenge)<br>Zn <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O<br>C Graphit | 0             |
| Vergleichsbeispiel 1 (K2 <sub>1800</sub> ) | 17,3                               | 0,27  | 72,5  | 664                                    | 18                      | CaCO <sub>3</sub> Calcit (Hauptmenge)<br>ZnO (Nebenmenge) CaCO <sub>3</sub><br>Aragonit (geringe Menge) C<br>Graphit  | 1800          |

Der erfindungsgemäße Katalysator K1<sub>0</sub> weist gegenüber dem nicht calcinierten Katalysator K2<sub>0</sub> sowohl eine höhere Stirn- als auch Seitendruckfestigkeit auf. Ferner sinkt die Seitendruckfestigkeit nach 1800 h beim Katalysator K1 nur auf 49 % des Ausgangswertes für die Seitendruckfestigkeit, während beim Vergleichskatalysator K2<sub>1800</sub> mit einem Gehalt an Aragonit die Seitendruckfestigkeit auf ein Viertel (26 %) des Ausgangswertes absinkt, was bei einer großtechnischen Nutzung mehr Ausfallzeiten zum Auswechseln des Aragonit-haltigen Katalysators bedeutet.

Tabelle 2 - Übersicht über die Dehydrierungsversuche

| Beispiel                  | Temperatur [C°] | Selektivität [%] | zuge-setzter Wasserstoff [l/h] | Umsatz [%] | Rückstand <sup>1</sup> [%] | Katalysator                           |
|---------------------------|-----------------|------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|---------------------------------------|
| 2                         | 331             | 99,0             | 7                              | 70         | 0,70                       | K1 <sub>0</sub> -->K1 <sub>1800</sub> |
| Vergleichs-<br>beispiel 1 | 331             | 98,5             | 7                              | 70         | 0,88                       | K2 <sub>0</sub> -->K2 <sub>1800</sub> |
| 3                         | 341             | 98,7             | 7                              | 70         | 0,80                       | K1 <sub>0</sub> -->K1 <sub>140</sub>  |
| Vergleichs-<br>beispiel 2 | 323             | 96,6             | 0                              | 70         | 2,37                       | K2 <sub>0</sub> -->K2 <sub>143</sub>  |

10

1) Rückstand: bezogen auf Gesamtmasse des flüssigen Reaktionsgemisches

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Dehydrierung von sekundären Alkoholen in  
5 Gegenwart eines Katalysators, enthaltend Zinkoxid und  
Calciumcarbonat, bei erhöhter Temperatur in der Gasphase, da-  
durch gekennzeichnet, daß man sekundäre cyclische Alkohole  
einsetzt, die Dehydrierung in Gegenwart von Wasserstoff  
10 durchführt, und einen Katalysator einsetzt, dessen aktive  
Komponenten von 30 bis 60 Gew.-% aus Zinkoxid und von 40 bis  
70 Gew.-% aus Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation be-  
steht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
15 als sekundären cyclischen Alkohol Cyclohexanol einsetzt.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, daß der eingesetzte Katalysator eine spezifische Ober-  
fläche nach BET im Bereich von 5 bis 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 20 4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-  
net, daß der eingesetzte Katalysator ein Porenvolumen bei  
einem Porendurchmesser im Bereich von 5 nm bis 300 µm von 0,1  
bis 0,5 cm<sup>3</sup>/g aufweist.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß min-  
destens 85 % des Porenvolumens Porendurchmesser im Bereich  
von 0,01 bis 0,5 µm aufweisen.
- 30 6. Dehydrierungskatalysator mit den aktiven Komponenten aus  
30 bis 60 Gew.-% Zinkoxid und von 40 bis 70 Gew.-% Calcium-  
carbonat in der Calcit-Modifikation.
7. Dehydrierungskatalysator gemäß Anspruch 6, dadurch gekenn-  
35 zeichnet, daß der eingesetzte Katalysator eine spezifische  
Oberfläche nach BET im Bereich von 5 bis 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.
8. Dehydrierungskatalysator nach den Ansprüchen 6 oder 7, da-  
durch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Porenvolumen  
40 bei einem Porendurchmesser im Bereich von 5 nm bis 300 µm  
von 0,10 bis 0,50 cm<sup>3</sup>/g aufweist.

9. Dehydrierungskatalysator nach den Ansprüchen 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 85% des Porenvolumens des Katalysators einen Porendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5  $\mu\text{m}$  aufweisen.
- 5
10. Verfahren zur Herstellung des Dehydrierungskatalysator gemäß Anspruch 6 durch Ausfällen von schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen aus wasserlöslichen Zink- und Calciumsalzlösungen mit einer Base und anschließende Aufarbeitung in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 10
- (a) als Base ein wasserlösliches basisches Carbonat einsetzt,
- (b) gewünschtenfalls die schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen nach dem Ausfällen filtriert,
- 15
- (c) die gewünschtenfalls filtrierten Zink- und Calciumverbindungen wäscht,
- (d) die gewaschenen Zink- und Calciumverbindungen aus (c) trocknet unter Erhalt eines Pulvers, und anschließend
- 20
- (e) das Pulver aus (d) bei Temperaturen von nicht über 600°C calciniert, und
- 25
- (f) gewünschtenfalls das calcinierte Pulver zu Formkörpern verpreßt.
11. Verfahren zur Herstellung des Dehydrierungskatalysators nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Schritt (c) und vor Schritt (d) das Pulver zu Formkörpern verpreßt und anschließend bei Temperaturen von nicht über 600°C calciniert.
- 30
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den Niederschlag an schwerlöslichen Zink- und Calciumverbindungen auf Filterpressen wäscht, anschließend den dabei erhaltenen Filterkuchen mit Wasser anmaischt, dann die Maische zum Trocknen in einem Sprühturm versprüht, und danach das erhaltene Pulver wie unter (d) und gewünschtenfalls (e) beschrieben weiterbearbeitet.
- 35
- 40
13. Verwendung des Dehydrierungskatalysators gemäß den Ansprüchen 6 bis 9 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 10 bis 12 zur Dehydrierung von sekundären cyclischen Alkoholen.
- 45

14. Dehydrierungskatalysator nach den Ansprüchen 6 bis 9 oder  
hergestellt nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß er in Tablettenform eine Stirndruckfestigkeit  
im Bereich von 500 bis 4000 N/cm<sup>2</sup> und eine Seitendruckfestig-  
keit im Bereich von 30 bis 300 N aufweist.
15. Dehydrierungskatalysator nach Anspruch 14, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man durch Röntgendiffraktometrie des Dehydrie-  
rungskatalysators nur Calcit und Zinkoxid nachweisen kann.

5

10

15

20

25

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 97/01124

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C07C45/00 C07C49/403 B01J27/232 B01J23/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 22,<br>28 November 1994<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 258415,<br>YANG L ET AL: "Studies on the structure<br>and catalytic properties of ZnO/CaCO <sub>3</sub><br>catalysts for cyclohexanol<br>dehydrogenation"<br>XP002032343<br>see abstract<br>& SHIYOU HUAGONG (SHHUE8,10008144);93;<br>VOL.22 (6); PP.370-4, NANJING UNIV.;DEP.<br>CHEM.; NANJING; 210008; PEOP. REP. CHINA<br>(CN),<br><br>---<br>-/-- | 1,2,6,10              |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 1997

Date of mailing of the international search report

12.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonneville, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/01124

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| Y        | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 14,<br>2 October 1989<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 117268,<br>YAO N ET AL: "Study on zinc-calcium<br>catalyst for dehydrogenation of<br>cyclohexanol by wide-angle x-ray<br>diffraction"<br>XP002032344<br>see abstract<br>& SHIYOU HUAGONG (SHHUE8,10008144);89;<br>VOL.18 (3); PP.191-6, HUBEI RES. INST.<br>CHEM.;WUHAN; PEOP. REP. CHINA (CN),<br>--- | 1,2,6,10              |
| A        | GB 1 054 617 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>11 January 1967<br>see example 2<br>-----   | 1,2                   |

information on patent family members

PCT/EP 97/01124

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. sales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01124

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C07C45/00 C07C49/403 B01J27/232 B01J23/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y          | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 22,<br>28. November 1994<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 258415,<br>YANG L ET AL: "Studies on the structure<br>and catalytic properties of ZnO/CaCO <sub>3</sub><br>catalysts for cyclohexanol<br>dehydrogenation"<br>XP002032343<br>siehe Zusammenfassung<br>& SHIYOU HUAGONG (SHHUE8,10008144);93;<br>VOL.22 (6); PP.370-4, NANJING UNIV.;DEP.<br>CHEM.; NANJING; 210008; PEOP. REP. CHINA<br>(CN),<br><br>---<br>-/- | 1,2,6,10           |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Juni 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12.06.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01124

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|--|---|--------------------|
| Kategorie  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| Y  | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 14,<br>2.Oktober 1989<br>Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 117268,<br>YAO N ET AL: "Study on zinc-calcium<br>catalyst for dehydrogenation of<br>cyclohexanol by wide-angle x-ray<br>diffraction"<br>XP002032344<br>siehe Zusammenfassung<br>& SHIYOU HUAGONG (SHHUE8,10008144);89;<br>VOL.18 (3); PP.191-6, HUBEI RES. INST.<br>CHEM.;WUHAN; PEOP. REP. CHINA (CN),<br>---- | 1,2,6,10           |
| A  | GB 1 054 617 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT)<br>11.Januar 1967<br>siehe Beispiel 2<br>-----   | 1,2                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01124

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| GB 1054617 A                                       |                               | DE 1300905 B                      |                               |
|  |                               | FR 1455504 A                      | 30-12-66                      |
|  |                               | US 3429654 A                      | 25-02-69                      |
| -----  |                               |                                   |                               |